

**PLASTIC MULTI-LAYER CONTAINER**

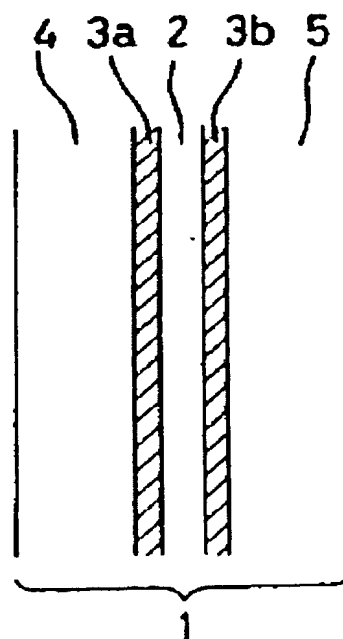
**Patent number:** JP1278344  
**Publication date:** 1989-11-08  
**Inventor:** KOYAMA MASAYASU; ODA YASUHIRO; YAMADA MUNEKI  
**Applicant:** TOYO SEIKAN KAISHA LTD  
**Classification:**  
- international: B32B1/02; B32B7/02; B32B27/08; B32B27/18  
- european:  
**Application number:** JP19880105446 19880430  
**Priority number(s):** JP19880105446 19880430

Report a data error here

**Abstract of JP1278344**

**PURPOSE:** To reduce the oxygen volume in a container under the condition that water and heat work together simultaneously by providing a resin composition composed of specific gas barrier thermoplastic resin with a deoxidizer as an intermediate layer and also providing a laminate structure with moisture resistant thermoplastic resin layers on both sides of the intermediate layer.

**CONSTITUTION:** A container wall 1 consists of a gas barrier resin intermediate layer 2 blended with a deoxidizer and a moisture resistant resin inner layer 4 and an outer layer provided, if necessary, through bonding agent layers 3a and 3b on both sides of the intermediate layer 2. The intermediate layer 2 is a resin composition constituted of gas barrier thermoplastic resin with the oxygen permeation factor at 20 deg.C and 0% RH is  $10 < -12 > \text{cc.cm/cm}^2 \cdot \text{sec.cmHg}$  or less and 0.5% or more of water absorbing volume at 20 deg.C and 100% RH, blended with the deoxidizer. Even under the condition that water content and heat work together simultaneously such as heat sterilization, the activated deoxidizer controls effectively the oxygen to permeate the container wall by means of the replenishment of water content by moisture absorption and heat to prevent said permeation and control the oxygen concentration in the container on a low level.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-278344

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月8日

B 32 B 27/18  
1/02  
7/02  
27/08

G-6762-4F  
6617-4F  
6804-4F  
6701-4F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑮ 発明の名称 プラスチック多層容器

⑯ 特 願 昭63-105446

⑰ 出 願 昭63(1988)4月30日

⑱ 発 明 者 小 山 正 泰 神奈川県逗子市小坪1-2-7  
⑱ 発 明 者 小 田 泰 宏 神奈川県横浜市旭区さちが丘25番地  
⑱ 発 明 者 山 田 宗 機 神奈川県藤沢市天神町1-2-2  
⑲ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

日 月 年 日

1. 発明の名称

プラスチック多層容器

2. 特許請求の範囲

- (1) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12}$  cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器。
- (2) 脱酸素剤がガスバリアー性熱可塑性樹脂当り1乃至1000重量%の量で存在する第1項記載の多層プラスチック容器。
- (3) ガスバリアー性熱可塑性樹脂がエチレン含有量が20乃至60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体から成る第1項記載の多層プラスチック容器。
- (4) ガスバリアー性熱可塑性樹脂が炭素数100

個当りのアミド基の数が5乃至50の範囲内にあるポリアミドである第1項記載の多層プラスチック容器。

- (5) 脱酸素剤が還元性を有する金属粉乃至その化合物又は多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物である第1項記載の多層プラスチック容器。
- (6) 耐湿性熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、ポリカーボネート又はポリエステルである第1項記載の多層プラスチック容器。
- (7) 20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12}$  cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下であるガスバリアー性熱可塑性樹脂を第一の中間層及び20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上である吸湿性熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した樹脂組成物を第二の中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器。

### 3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、水分と熱とが作用する条件下での耐酸素透過性に優れたプラスチック多層容器に関するもので、より詳細には熱殺菌及びその後の経時における耐酸素透過性に優れたプラスチック多層容器に関する。

#### (従来の技術)

従来包装容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、軽量性や耐衝撃性、更にはコストの点からプラスチック容器が各種の用途に使用されている。

しかしながら、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであるのに対して、プラスチック容器の場合には器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。

これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層として、エチレン-ビニルアルコール共重合体等

脂を中間層とし、その両側にオレフィン系樹脂等の耐湿性樹脂の内外層を設けるという多層構成が一般に採用されているが、前述した水分と熱とが同時に作用する条件では、オレフィン系樹脂層を通して水分の透過が生じ、酸素バリアー性樹脂層の吸湿による酸素ガス透過度の増大及び温度の上昇による酸素透過度の増大により、容器内の酸素量が増大するものと認められる。

従って、本発明の目的は、従来のプラスチック多層容器における上記問題点を解消し、水分と熱とが同時に作用する条件下においても、器壁を通しての酸素の透過を少ないレベルに抑制し、容器内の酸素量を低減させることが可能なプラスチック多層容器を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明によれば、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12}$  cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリアー性熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層

の耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われている。

容器内の酸素を除去するために、脱酸素剤の使用も古くから行われており、これを容器壁に適用した例としては、特公昭 82-1824号公報の発明があり、これによると、酸素透過性を有する樹脂に還元性物質を主剤とする脱酸素剤を配合して成る層と、酸素ガス遮断性を有する層とを積層して、包装用多層構造物とする。

#### (発明が解決しようとする問題点)

前述した先行技術では、容器壁中に存在する脱酸素剤が容器内の酸素を吸収し、容器内を高度の無酸素状態に保持するものであるが、この種の包装容器は一般に、水分と熱とが同時に作用する条件、即ち熱殺菌条件下では容器内の酸素を低レベルに抑制し得ないという問題を未だ有している。

一般に、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の酸素バリアー性樹脂は吸湿性を有しており、しかも吸湿により酸素透過係数が増大するという性質を有している。このため、酸素バリアー性樹

の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器が提供される。

本発明によればまた、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12}$  cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg以下であるガスバリアー性熱可塑性樹脂を第一の中間層及び20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上である吸湿性熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した樹脂組成物を第二の中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器が提供される。

#### (作用)

本発明のプラスチック多層容器においても、従来のそれと同様にガスバリアー性樹脂を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性樹脂の層を設けて使用するが、中間層に用いる吸湿性のガスバリアー性樹脂中に脱酸素剤を配合して用いることが特徴である。

脱酸素剤は一般に還元性を有し、それ自体酸素

により酸化されることにより、酸素を捕捉するものであるが、この酸化反応、即ち酸素の捕捉には水分の存在が必須不可欠である。本発明においては、酸素バリアー性樹脂が一般に高度に吸湿性であるのを巧みに利用し、この酸素バリアー性樹脂の吸湿により捕捉される水分を、脱酸素剤の酸化促進に有効に利用するものである。

本発明のプラスチック多層容器において、通常の状態において、酸素の透過防止、即ち酸素遮断に役立つのは、中間層としてのガスバリアー性樹脂層であるが、熱殺菌ように水分と熱とが同時に作用する条件では、ガスバリアー性樹脂層中に存在する脱酸素剤が酸素遮断に有効に役立ち、容器が置かれる状態に応じて機能分相が効果的に行われるのである。即ち、既に指摘した通り、水分と熱とが同時に作用する条件下では、耐湿性樹脂層を通して水分の透過が著しく生じ、ガスバリアー性樹脂はその吸湿により、また更に温度の上昇により、本来の酸素バリアー性能を低下させることになるのであるが、吸湿される水分が脱酸素剤を

活性化し、脱酸素剤による酸素の捕捉が有効に行われ、その結果として、熱殺菌時における酸素の透過も抑制されるのである。

本発明に用いるガスバリアー性樹脂は、その本来の目的から言って、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、特に $5 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であるべきである。本発明の第一の態様に従い、単一の中間層を用いる場合、このガスバリアー性樹脂は20℃及び100%RHで0.5%以上、特に1.0%以上の水分吸着量を有するべきである。水分吸着量が上記範囲よりも小さいと脱酸素剤による酸素捕捉性が低下する傾向がある。

本発明に用いる脱酸素剤を配合したガスバリアー性樹脂組成物の層では、該層中の水分量や温度が高いときには、脱酸素剤による酸素遮断が有効に作用し、水分量や温度の低い状態ではガスバリアー性樹脂による酸素遮断が作用するものである。

本発明のプラスチック多層容器では、中間層を

二層以上の複数層として用いることができる。

本発明の別の態様によれば、中間層を機能分離型の複数層とする。即ち、一方の中間層樹脂層を前述した酸素透過係数を有するガスバリアー性樹脂とし、他方の中間層樹脂層を前述した水分吸着量を有する吸湿性樹脂層とし、後者の層に脱酸素剤を配合する。

この場合、酸素バリアー性樹脂層を複数層とし、一方の層に脱酸素剤を配合し、他方の層を脱酸素剤未配合の酸素バリアー性樹脂層とすることができるとも当然である。

(発明の好適態様)

本発明の容器の多層構造の一例を示す第1図において、この容器壁1は、脱酸素剤配合ガスバリアー性樹脂中間層2と、該中間層2の両側に、必要に応じ、接着剤層3a、3bを介して設けられた耐湿性樹脂の内層4及び外層5とから成っている。

容器の多層構造の他の例を示す第2図において、この容器壁1は、脱酸素剤未配合のガスバ

リアー性樹脂層2aと脱酸素剤配合吸湿性樹脂層2bとの複層中間層を必要に応じて接着剤層3bを介して有し、これらの中間層の両側に必要に応じて接着剤層3a、3cを介して耐湿性樹脂の内層4及び外層5が設けられている。

本発明に用いる脱酸素剤としては、従来この種の用途に使用されている脱酸素剤は全て使用できるが、一般には還元性でしかも実質上水に不溶なものが好ましく、その適当な例としては、還元性を有する金属粉、例えば還元性鉄、還元性亜鉛、還元性錳粉；金属低位酸化物、例えば $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、還元性金属化合物、例えば炭化鉄、ケイ素鉄、鉄カルボニル、水酸化第一鉄などのも一種又は組合せたものを主成分としたものが挙げられ、これらは必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第三リン酸塩、第二リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、更に活性炭、活性アルミナ、活性白土のような助剤とも組合せて使用することができる。或いは多価フェノールを骨格内に有する高分子化合

物、例えば多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂等が挙げられる。これらの脱酸素剤は、一般に平均粒径  $100\mu\text{m}$  以下、特に  $50\mu\text{m}$  以下の粒径を有することが好ましい。

ガスバリアー性樹脂としては、前述した酸素透過係数と吸湿性を有し且つ熱成形可能な熱可塑性樹脂が使用される。ガスバリアー性樹脂の最も適当な例としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が  $20$  乃至  $80$  モル%、特に  $25$  乃至  $50$  モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が  $96$  モル%以上、特に  $99$  モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で  $85:15$  の混合溶媒中  $30^\circ\text{C}$  で測定して  $0.01\text{dl/g}$  以上、特に  $0.05\text{dl/g}$  以上の粘度を有することが望ましい。

また、前記特性を有するガスバリアー性樹脂の

量によっても相違するが、一般に  $5$  乃至  $200\mu\text{m}$ 、特に  $10$  乃至  $120\mu\text{m}$  の厚みを有することが望ましい。

一方、脱酸素剤未配合のガスバリアー性樹脂中間層と脱酸素剤配合の吸湿性樹脂中間層との組合せを使用する場合には、未配合ガスバリアー性樹脂層は前に例示した吸湿性のガスバリアー性樹脂層であってもよく、また塩化ビニリデン系共重合樹脂、ハイトリル樹脂、ガスバリアー性ポリエステル樹脂のように低吸湿性のガスバリアー性樹脂であってもよい。一方、脱酸素剤を配合する吸湿性樹脂は、前に例示した吸湿性ガスバリアー性樹脂のようにそれ自体ガスバリアー性をも有するものであってよいのは当然であるが、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体のような吸湿性の他の熱可塑性樹脂を用いることもできる。吸湿性樹脂に対する脱酸素剤の配合量は、ガスバリアー性樹脂に関して述べた範囲内

他の例としては、炭素数  $100$  個当りのアミド基の数が  $5$  乃至  $50$  個、特に  $6$  乃至  $20$  個の範囲にあるポリアミド類；例えばナイロン  $6$ 、ナイロン  $6,6$ 、ナイロン  $6/6$ 、 $8$  共重合体、メタキシリレンアジバミド、ナイロン  $6,10$ 、ナイロン  $11$ 、ナイロン  $12$ 、ナイロン  $13$  等が使用される。これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、濃硫酸中  $1.0\text{g/dl}$  の濃度で且つ  $30^\circ\text{C}$  の温度で測定した相対粘度 ( $\eta_{\text{rel}}$ ) が  $1.1$  以上、特に  $1.5$  以上であることが望ましい。

脱酸素剤は、ガスバリアー性樹脂当り  $1$  乃至  $1000$  重量%、特に  $5$  乃至  $200$  重量%の濃度で用いるのがよい。脱酸素剤の含有量が上記範囲よりも低いと、熱殺菌時における酸素の透過量が上記範囲内にある場合に比して大きくなる傾向があり、一方上記範囲よりも多いと、通常の状態における酸素透過量が上記範囲内にあるものに比して大きくなる傾向がある。また、脱酸素剤配合ガスバリアー性樹脂層は、容器内に許容される酸素

でよく、両樹脂層は、合計で前述した厚みとなり、且つ脱酸素剤配合層と未配合層との厚みの比が  $95:5$  乃至  $5:95$ 、特に  $75:25$  乃至  $25:75$  の範囲内となるようなものがよい。

本発明において、これら中間層の両側に設ける耐湿性樹脂（低吸水性樹脂）としては、ASTM D 570 で測定した吸水率が  $0.5\%$  以下、特に  $0.1\%$  以下の熱可塑性樹脂が使用され、その代表例として、低-、中-或いは高-密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1 共重合体、プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）或いはこれらのブレンド物等のオレフィン系樹脂を挙げることができ、更にポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、ABS 樹脂等のスチレン系樹脂や、ポリエチレンフタレート、ポリテトラメチレンテレフ

タレート等の熱可塑性ポリエステルやポリカーボネートであることもできる。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の場合のように、用いるガスバリアー性樹脂と耐湿性熱可塑性樹脂との間には積層に際して十分な接着性が得られない場合があるが、この場合には両者の間に接着剤樹脂層を介在させる。

このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル



リイキバレント (meq) / 100 g 樹脂、特に 10 乃至 500 meq / 100 g 樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリ

融混練した後、射出成型中に共射出又は逐次射出して、多層容器又は容器用のプリフォームを製造する。更にドライラミネーション、サンドイッチラミネーション、押出コート等の積層方式も採用し得る。成形物は、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用バリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ成形用プリフォーム等の形を取り得る。バリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの形成は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹込むことにより容易に行われる。また、パイプ乃至はプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。また、フィルム乃至シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、カップ状、トレイ状等の包装容器が得られる。

更に、多層フィルムにあっては、これを袋状に重ね合わせ或いは折畳み、周囲をヒートシールして

エステル、共重合ポリアミド等の1種又は2種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時押出或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。また、予じめ形成されたガスバリアー性樹脂フィルムと耐湿性樹脂フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂も使用される。

本発明の多層構造物において、耐湿性樹脂層は、一般に20乃至3000  $\mu\text{m}$ 、特に100乃至1500  $\mu\text{m}$ で且つ中間層の厚みの4乃至600倍、特に10乃至150倍の厚みを有するのがよい。また、内層と外層との厚みは、等しくてもよく、内層又は外層の何れか一方が他方の層よりも厚さの大きい構造となってもよい。

本発明の容器は、前述した層構成とする点を除けば、それ自体公知の方法で製造が可能である。

多層同時押出に際しては、各樹脂層に対応する押出機で熔融混練した後、T-ダイ、サーキュラーダイ等の多層多重ダイを通して所定の形状に押出す。また、各樹脂層に対応する射出機で溶

融混練した後、射出成型中に共射出又は逐次射出して、多層容器又は容器用のプリフォームを製造する。更にドライラミネーション、サンドイッチラミネーション、押出コート等の積層方式も採用し得る。成形物は、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用バリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ成形用プリフォーム等の形を取り得る。バリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの形成は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹込むことにより容易に行われる。また、パイプ乃至はプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。また、フィルム乃至シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、カップ状、トレイ状等の包装容器が得られる。

(発明の効果)

本発明によれば、耐湿性樹脂内外層でサンドイッチされた耐湿性の酸素バリアー性樹脂中間層中に、或いは酸素バリアー性樹脂との組合せで中間層として使用される吸湿性樹脂中に脱酸素剤を含有させたことにより、熱殺菌のように水分と熱とが同時に作用し、酸素バリアー性樹脂の本来の酸素バリアー性が著しく低下する条件下においても、吸湿による水分補給と熱とにより活性化された脱酸素剤が器壁を透過しようとする酸素を有効に捕捉して、その透過を防止し、容器内の酸素濃度を著しく少ないレベルに抑制することが可能となった。

(実施例)

実施例 1

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $4 \times 10^{-14} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が4.8%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量

32モル%、ケン化度99.8モル%)ベレットと平均粒径 $40\mu\text{m}$ の鉄系脱酸素剤をバッチ式高速攪拌翼型混合機(ヘンシェルミキサー)にて混合した。混合割合は脱酸素剤が7重量%になるように行なった。次いでこの混合物を50mm径スクリーを内蔵する押出機/ストランドダイ/ブロー冷却槽/カッターで構成されるペレタイザーにてベレット化した。上記ベレット化したエチレンビニルアルコール共重合体と脱酸素剤混合物(EO)を中間層とし、メルトインデックスが $0.5\text{g}/10\text{min}$ (230℃)のポリプロピレン(PP)を内外層とし、メルトインデックスが $1.0\text{g}/10\text{min}$ の無水マレイン酸変性PP(ADH)を接着剤層とした対称3種5層シート(全厚み0.9mm、構成比PP/ADH/EO/ADH/PP=12/1/2/1/12)を50mm径内外層押出機/32mm径接着剤押出機/32mm径中間層押出機/フィードブロック/T-ダイ/冷却ロール/シート引取機で構成される多層シート成形装置にて成形した。得られた上記3種5層シートを、約190℃に加熱

径が $40\mu\text{m}$ の鉄系脱酸素剤を2wt%になるようにバッチ式高速攪拌翼型混合機(ヘンシェルミキサー)にて混合した。次いで実施例1のペレタイザーにてベレット化した。上記ベレット化した脱酸素剤配合PP(PP0)を内外層、エチレンビニルアルコール共重合体(エチル含有量32モル%、ケン化度99.8モル%)(E)を中間層とし、実施例1の無水マレイン酸変性PP(ADH)を接着剤層とした対称3種5層シート(全厚み0.9mm、構成比PP0/ADH/E/ADH/PP0=12/1/2/1/12)を実施例1の多層シート成形装置にて成形し、同様にカップ状容器を成形した。

実施例1と同様に窒素雰囲気中で蒸留水2mlを充填、密封、熱殺菌を行ない、一定期間経過毎の容器内酸素量をガスクロマトグラフ装置によって測定した。対照品として、脱酸素剤を配合していないPPを内外層に用いた同様のカップを使用した。結果を表1に記した。PP中に配合した場合は、実施例1ほどの顕著な効果を示さない。

後真空成形機にて高さ15mm、口径100mm、内容積117mlのカップ状容器を成形した。このカップを窒素雰囲気中にて、蒸留水2mlを充填し、アルミ箔/PPからなるシール材にて加熱シールを行なった。本容器に、120℃、30分間の熱殺菌を行なった。殺菌後、20℃、60%RHで保存し、一定期間後の容器内酸素濃度をガスクロマトグラフ装置(GC)で測定した。又、対照品としてエチレン-ビニルアルコール共重合体中に脱酸素剤を配合せずに、同様に成形、充填、密封、熱殺菌を行なったカップについても測定を行なった。結果を表1に記した。脱酸素剤を配合した本発明品は顕著な効果を示し、透過酸素量は1/5以下になった。

#### 実施例 2

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $5 \times 10^{-13}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$ 以上で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以下であり、メルトインデックス(MI)が $0.5\text{g}/10\text{min}$ (230℃)のポリプロピレン(PP)に平均粒

#### 実施例 3

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $6 \times 10^{-13}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg}$ で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が8.1%のナイロン-6/6、10共重合体(三菱化成、ノバミッド2030)ベレットに平均粒径 $40\mu\text{m}$ の鉄系脱酸素剤を実施例1の方法でベレット化し、更に同様のPP、ADHと脱酸素剤配合ナイロン(NO)を用いて対称3種5層(全厚み0.9mm、構成比:PP/ADH/NO/ADH/PP=12/1/2/1/12)のシートを作成した。次いで窒素雰囲気中で同じように2ml蒸留水充填、密封、熱殺菌を行ない、一定期間経過毎に容器内の酸素濃度変化をGCで測定した。対照品として、脱酸素剤を配合していないナイロンを用いて同様の試験を行なった。結果を表1に記した。脱酸素剤を配合したナイロン樹脂を使用したものは顕著な効果を示し、容器壁を透過する酸素量を約1/5に低減した。

#### 実施例 4

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $4 \times 10^{-14} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が4.8%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%)ペレットに下記方法で合成された多価フェノールを骨格に有するフェノール・アルデヒド樹脂を20重量%になるように実施例1の方法でペレット化し、更に同様の方法にてシート成形後、カップ成形、充填、密封、熱殺菌を行ない、一定期間経過毎に容器内の酸素濃度をGCにて測定した。結果を表1に記した。対照品として多価フェノール骨格を有するフェノールアルデヒド樹脂を配合しない同様のカップを用いた。

<多価フェノールを骨格に有するフェノール・アルデヒド樹脂>

メチルヒドロキノン1モルに対して37%ホルムアルデヒド水溶液238gを、酸性触媒存在下において、80℃、1時間反応させた後、高速攪拌された温水中に注入し、該樹脂

ウェット)に鉄系脱酸素剤を7重量%混合したものの(WO)を用い、内外層としてW.I.が0.5g/10min(230℃)のPPを、接着剤層として無水マレイン酸変性PP(ADH)を使用して実施例1の方法に準じて4種7層のシート(全厚0.9mm、構成比:PP/ADH/E/ADH/WO/ADH/PP=12/1/1/1/1/1/12)を作製し、実施例1の方法にてカップ成形、充填、密封、熱殺菌を行ない、一定期間経過毎に容器内の酸素濃度を測定した。対照品として脱酸素剤未配合の同構成容器を用いた。明らかな効果が見られた。

の粉末を得た。

本発明を使用した容器の酸素透過性は約1/2になり、顕著な効果が見られた。

#### 実施例 5

実施例1の方法でペレット化されたエチレン-ビニルアルコール共重合体と鉄系脱酸素剤混合物(EO)を中間層とし、耐沸水性ポリカーボネイト樹脂(PC、帝人化成 パンライトK-1300)を内外層とし、無水マレイン酸変性PP(ADH、アドマー5050)を接着層とした3種5層シートより、実施例1と同様にカップ成形、充填、密封、熱殺菌を行ない、一定期間経過毎に容器内酸素濃度をGCにて測定した。対照品として脱酸素剤未配合のPETを用いた同様のカップを用いた。結果を表1に記した。本発明品は対照品に比べて明白な効果を示した。

#### 実施例 6

第一の中間層として実施例1で使用したエチレン-ビニルアルコール共重合体(E)を、第二の中間層として熱可塑性吸水樹脂(三菱油化:ブラ

表 1 結果 (容器内酸素濃度%)

		初期酸素濃度	熱殺菌直後	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月
実施例1	発明品	0.01	0.21	1.10	1.41	1.80
"	対照品	0.01	0.55	3.80	4.73	5.20
実施例2	試験品	0.01	0.46	3.30	4.00	4.43
"	対照品	0.01	0.55	3.80	4.73	5.20
実施例3	発明品	0.01	0.27	1.21	1.73	1.80
"	対照品	0.01	0.61	3.92	4.59	5.52
実施例4	発明品	0.01	0.31	1.85	2.25	2.61
"	対照品	0.01	0.55	3.80	4.73	5.20
実施例5	発明品	0.01	0.22	1.12	1.45	1.65
"	対照品	0.01	0.57	3.90	4.76	5.31
実施例6	発明品	0.01	0.36	1.57	1.98	2.35
"	対照品	0.01	0.50	4.89	5.81	6.22



4. 図面の簡単な説明

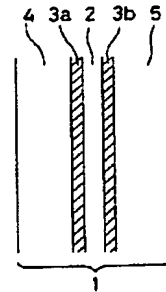
図 1 において、各番号は下記を表わす、

- 1 … フィルム壁
- 2 … 脱酸素剤配合中間層
- 3 a, b … 接着剤層
- 4 … 耐湿性樹脂内層
- 5 … 耐湿性樹脂外層

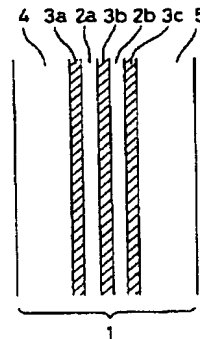
図 2 において、各番号は下記を表わす、

- 1 … フィルム壁
- 2 a … ガスバリアー性樹脂層
- 2 b … 脱酸素剤配合吸湿性樹脂層
- 3 a, b, c … 接着剤層
- 4 … 耐湿性樹脂内層
- 5 … 耐湿性樹脂外層

第 1 図



第 2 図



手続補正書 (自発)

昭和 63 年 8 月 4 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 105446 号

2. 発明の名称

プラスチック多層容器

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県横浜須賀町三丁目 3 番 16 号  
氏名 上野 博

4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕 1 丁目 6 番 7 号

愛宕山井理士ビル  
氏名 (6718) 弁理士 鈴木 郁 男  
電話 (436) 3527 (外 1 名)

5. 補正命令の日付

なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第 18 頁第 4 行に、

「耐湿性の酸素バリアー性樹脂」

とあるのを、

『吸湿性の酸素バリアー性樹脂』

と訂正する。



## 手続補正書 (方式)

昭和63年 8月17日

特許庁長官 吉田文毅殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第105446号

## 2. 発明の名称

プラスチック多層容器

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県横浜須賀町3丁目3番16号  
氏名 上野 博

## 4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号  
愛宕山井護士ビル  
氏名 (6718)井理士 鈴木 郁 男  
電話 (436) 3527  
(外1名)

## 5. 補正命令の日付

昭和63年 7月26日 (発送日)

## 6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明



## 手続補正書 (自発)

平成 1年 6月22日

特許庁長官 吉田文毅殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第105446号

## 2. 発明の名称

プラスチック多層容器

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
名称 (376) 東洋製罐株式会社

## 4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号  
愛宕山井護士ビル  
氏名 (6718)井理士 鈴木 郁 男  
電話 (436) 3527  
(外1名)

## 5. 補正命令の日付

なし



## 7. 補正の内容

(1) 明細書第27頁の記載を次の通り訂正する。

『第1図は、本発明の容器の多層構造の一例を示す断面図であり、

第1図において、1…フィルム壁、2…脱酸素剤配合中間層、3a, b…接着剤層、4…耐湿性樹脂内層、5…耐湿性樹脂外層をそれぞれ表わす。

第2図は、本発明の容器の多層構造の他の例を示す断面図であり、

第2図において、1…フィルム壁、2a…ガスバリアー性樹脂層、2b…脱酸素剤配合吸湿性樹脂層、3a, b, c…接着剤層、4…耐湿性樹脂内層、5…耐湿性樹脂外層をそれぞれ表わす。』

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第16頁第10乃至11行に、

「中間層の厚みの4乃至600倍、特に10乃至150倍」

とあるのを、

『中間層の厚みの0.1乃至600倍、特に1乃至150倍』

と訂正する。

(2) 全第20頁第16乃至17行に、

「 $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 」

とあるのを、

『 $5 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 』

と訂正する。

(3) 全第21頁第6行に、

「エチル含有量」

とあるのを、

『エチレン含有量』

と訂正する。

手続補正書 (自発)

平成 1 年 7 月 10 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 105446 号

2. 発明の名称

プラスチック多層容器

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号  
名称 (376) 東 洋 製 罐 株 式 会 社

4. 代 理 人 〒105

住所 東京都港区愛宕 1 丁目 6 番 7 号  
愛宕山井ビル  
氏名 (6718) 井理士 鈴 木 郁 男  
電 話 (438) 3527

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第 18 頁第 4 行に、

「耐湿性の酸素」

とあるのを、

「耐吸湿性の酸素」

と訂正する。

